

wieder befreit wurde, schließen die Anwesenheit von Hydrat-cellulose aus. Denn die Konstanten des Ausgangs-, sowie des Endproduktes, darunter die Jodzahlen und die Drehwerte, fallen scharf zusammen, trotzdem etwa 50% des Materials in den Mutterlaugen verblieben sind. Auch von C. Trogus und K. Hess wird ihre frühere Annahme einer „Molekülverbindung“ nunmehr stark modifiziert.

In bezug auf die anderen Oligosaccharide schreiben C. Trogus und K. Hess: „Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die von verschiedener Seite als chemische Individuen angesprochenen Präparate Cellotetraose, Cellopentaose und Cellohexaose übereinstimmend das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose zeigen⁷⁾, so kommt man zu der Überzeugung, daß auch diese Präparate noch einer besonderen Untersuchung unterworfen werden müssen, bevor ihre Einheitlichkeit als gesichert gelten kann“. Auf Grund der obigen Ausführungen bitten wir die HHrn. Autoren, in ihren geplanten Publikationen die Verantwortung nur von solchen Angaben uns zuzuschreiben, die wir tatsächlich veröffentlicht haben.

Im Verlaufe seiner bekannten Untersuchungen hat K. Hess die Kettenstruktur der Cellulose und ihrer nieder-molekularen Bausteine entschieden verneint und sogar die von K. Freudenberg und W. Nagai⁸⁾ durchgeführte Synthese der Undecamethyl-celotriose, welche ein besonders gutes Argument für das Ketten-Prinzip ist, als „unübersichtlich“ abgelehnt⁶⁾. Jetzt, da K. Hess und K. Dziengel den gleichen Körper im Wege des Zellstoff-Abbaues selbst erhalten hatten, würden wir eine klare Stellungnahme der Hessschen Schule zur Grundauffassung betr. Cellulose-Struktur begrüßen.

418. Helmuth Scheibler und Maximilian Depner: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, XI. Mitteil.: Über die bei chemischen Reaktionen erfolgende Kohlenoxyd-acetal-Spaltung der Ester und Amide der Diphenoxy-essigsäure.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenoxy-essigsäure-äthylester, $(C_6H_5O)_2CH.CO.OC_2H_5$, war Diphenoxy-keten-diäthylacetal, $(C_6H_5O)_2C:C(OC_2H_5)_2$, erhalten worden¹⁾. Diese Reaktion vollzieht sich offenbar in analoger Weise wie die Bildung von Keten-diäthylacetal aus Essigsäure-äthylester²⁾ und von anderen substituierten Keten-acetalen aus den zugehörigen Estern³⁾. Diphenoxy-keten-diäthylacetal ist als das unsymmetrisch durch je 2 Äthoxy- und 2 Phenoxy-Gruppen sub-

⁷⁾ Als Beleg wird neben dem Katzschen Werk eine Arbeit von F. Klages zitiert; eine Kritik der letzteren veröffentlichten wir B. 66, 270 [1933].

⁸⁾ A. 494, 63 [1932]; B. 66, 27 [1933].

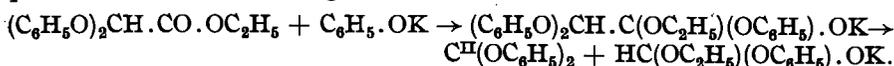
¹⁾ H. Scheibler u. E. Baumann, B. 62, 2059 [1929].

²⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, B. 55, 789 [1922]; H. Scheibler, B. 66, 428 [1933].

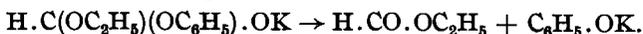
³⁾ H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nikolić, A. 458, 21 [1927].

stituierte Äthylen oder als das unsymmetrische Diäthyl-diphenyl-acetal des Dikohlenoxyds, OC:CO, aufzufassen. Während letzteres unbeständig ist und jedesmal dort, wo seine Entstehung zu erwarten wäre, sofort unter Sprengung der Äthylen-Bindung in Kohlenoxyd übergeht⁴⁾, ist also dieses Acetal eine durchaus beständige Verbindung, die bei 140—145°/0.8 mm destilliert.

Neben der Keten-acetal-Bildung findet bei der Einwirkung von Natrium-äthylat auf die Diphenoxy-essigester noch eine andere Reaktion unter Spaltung der Kohlenstoffkette und Bildung von Kohlenoxyd-diphenylacetal, $C^{II}(OC_6H_5)_2$, statt in gleicher Weise wie Diäthoxy-essigsäure-äthylester und andere Derivate der Diäthoxy-essigsäure die „Kohlenoxyd-acetal-Spaltung“ erleiden⁵⁾. Bei der Darstellung von Diphenoxy-essigsäure-äthylester aus Dichlor-essigsäure-äthylester⁶⁾ wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeute bedeutend schlechter war, als dies bei der Darstellung von Diphenoxy-essigsäure aus dichlor-essigsäurem Natrium der Fall war, obwohl die Umsetzung in beiden Fällen in gleicher Weise mit Natriumphenolat in alkohol. Lösung in der Wärme bewirkt wurde. Dieses verschiedenartige Verhalten von Ester und Säure läßt darauf schließen, daß Natriumphenolat nicht nur substituierend auf die Chloratome des Dichlor-essigesters einwirkt, sondern daß es auch mit der Estergruppe unter Anlagerung in Reaktion tritt. Das so gebildete Ortho-essigsäure-ester-Derivat könnte dann sofort die „Kohlenoxyd-acetal-Spaltung“ erleiden, wodurch die Verminderung der Ausbeute an Diphenoxy-essigester eine Erklärung fände. Um diesen Spaltungsvorgang aufzuklären, wurde die Einwirkung von Kaliumphenolat auf den Äthylester und von Natrium-äthylat auf den Phenylester der Diphenoxy-essigsäure⁷⁾ in benzolischer Lösung untersucht. An flüchtigen Reaktionsprodukten, die mit dem Benzol abdestilliert wurden, ließ sich in beiden Fällen Ameisensäure-äthylester nachweisen, während der Destillations-Rückstand nach der Behandlung mit Wasser Phenol und ameisen-säures Salz enthielt. Die Umsetzung des Äthylesters mit Kaliumphenolat dürfte sich in folgender Weise vollziehen:



Aus dem neben Kohlenoxyd-diphenylacetal gebildeten Ortho-ameisensäure-Derivat entstehen durch weiteren Zerfall Ameisensäure-äthylester und Kaliumphenolat:



Kohlenoxyd-diphenylacetal ließ sich nicht isolieren, sondern nur seine Verseifungsprodukte: Ameisensäure und Phenol:



⁴⁾ H. Staudinger u. E. Anthes, B. 46, 1426 [1913].

⁵⁾ H. Scheibler, W. Beiser u. W. Krabbe, Journ. prakt. Chem. [2] 133, 131 [1932]; H. Scheibler u. A. Schmidt, B. 66, 501 [1933]; H. Scheibler, W. Beiser, H. Cobler u. A. Schmidt, B. 67, 1507 [1934]; H. Scheibler u. A. Schmidt, B. 67, 1514 [1934].

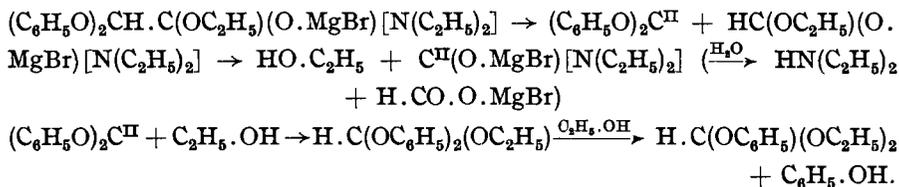
⁶⁾ K. Auwers u. K. Haymann, B. 27, 2795 [1894].

⁷⁾ Dieser wurde durch Umsetzung von Diphenoxy-essigsäure in Gegenwart von Pyridin zunächst mit Thionylchlorid und dann mit Phenol dargestellt.

Neben diesem Spaltungsvorgang erfolgte bei der Einwirkung von Natrium-äthylat auf den Phenylester noch die andere, oben erwähnte Reaktion, die zur Bildung von Diphenoxy-keten-diäthylacetal führte. Man kann annehmen, daß hier zunächst Umesterung zum Äthylester stattfand, der dann mit Natriumäthylat unter Bildung des betreffenden Keten-acetals reagierte. — Bei der Einwirkung von Kalium-phenolat auf den Äthylester wurde dagegen nicht das Keten-acetal: Tetraphenoxy-äthylen erhalten; hier trat nur der Spaltungsvorgang ein.

Wesentlich schneller als bei diesen Versuchen, die zum Nachweis von Ameisensäure-äthylester in benzolischer Suspension durchgeführt wurden, erfolgte die Kohlenoxyd-acetal-Spaltung in alkoholischer Lösung. Dies ist der Fall bei der Darstellung von Diphenoxy-essigester aus Dichlor-essigsäure-äthylester mit Natrium-phenolat (s. o.); hierbei wurde Natrium-formiat in erheblicher Menge auf Kosten der Ausbeute an Diphenoxy-essigester gebildet.

Ebenso wie das bei den Derivaten der Diäthoxy-essigsäure beobachtet worden war⁸⁾, ließ sich auch die Kohlenoxyd-acetal-Spaltung durch Einwirkung von Diäthylamino-magnesiumbromid auf Diphenoxy-essigsäure-äthylester nachweisen. Hierbei wurde ein neutrales, unverseifbares Produkt vom Sdp.₁₆ 85° erhalten, das Äthoxylreste enthielt. Der niedrige Siedepunkt spricht dafür, daß es sich um ein Ameisensäure-Derivat handelt. Vielleicht lag hier Orthoameisensäure-phenyl-diäthyl-ester vor, der aus Orthoameisensäure-diphenyl-äthyl-ester, dem Anlagerungsprodukt von 1 Mol Alkohol an Kohlenoxyd-diphenyl-acetal, durch Umesterung entstanden war. Eine solche Reaktion setzt also die Abspaltung von Alkohol voraus; sie könnte etwa in folgender Weise verlaufen sein:



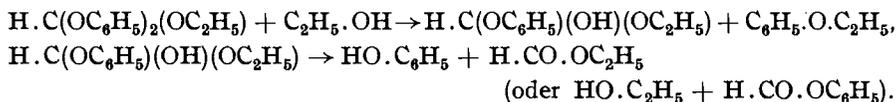
Kohlenoxyd-diphenylacetal scheint also nicht in gleicher Weise wie Kohlenoxyd-diäthylacetal zu einer ketten-artigen Aneinanderreihung mehrerer Moleküle unter Vermittlung von Alkohol zu neigen, die bei der Umsetzung von Diäthoxy-essigsäure-äthylester mit Diäthylamino-magnesiumbromid zur Bildung von Heptaäthoxy-propan führte.

Eine erheblich höhere Ausbeute an solchen neutralen, äthoxyl-haltigen Verbindungen wurde erzielt, als das Reaktionsprodukt von Diäthylamino-magnesiumbromid auf Diphenoxy-essigester mit Alkohol unter Druck auf 150° erhitzt wurde. Hierbei wurde außerdem noch Phenetol erhalten, dessen Bildung sich durch thermische Spaltung des Orthoameisensäure-diphenyl-äthyl-esters erklären läßt:



⁸⁾ H. Scheibler u. A. Schmidt, B. 66, 503 [1933].

Doch ist auch folgende Reaktion möglich:



Um zu verhindern, daß der im Laufe der Reaktion abgespaltene Alkohol auf Kohlenoxyd-diphenylacetal einwirkt, wurden an Stelle des Äthylesters der Diphenoxy-essigsäure äthoxyl-freie Verbindungen, nämlich der Phenylester und das Diäthylamid, mit Diäthylamino-magnesiumbromid umgesetzt. Der Phenylester erwies sich als wesentlich beständiger als der Äthylester; erst beim Erhitzen in benzolischer Suspension auf 150° unter Druck trat Reaktion ein. Beim Fraktionieren wurde neben Phenol auch noch Ameisensäure nachgewiesen, die ursprünglich als Ameisensäure-phenylester vorgelegen haben kann. Beim Phenylester wirkt also die zwischen- durch erfolgende Phenol-Abspaltung ebenso störend wie die Bildung von Alkohol aus dem Äthylester bei der Umsetzung mit dem Dialkylamino-magnesiumhalogenid.

Bei der Einwirkung von Diäthylamino-magnesiumbromid auf Diphenoxy-essigsäure-diäthylamid, das aus dem Äthylester durch Erhitzen mit Diäthylamin unter Druck hergestellt wurde, konnte nur Phenol-Abspaltung festgestellt werden. Ebenso wie die Dialkylamide der Diäthoxy-essigsäure erwies sich also auch das Diäthylamid der Diphenoxy-essigsäure als nicht geeignet zur Kohlenoxyd-acetal-Spaltung⁹⁾.

Beschreibung der Versuche.

Diphenoxy-essigsäure-phenylester.

Es wurde vergeblich versucht, den Phenylester der Diphenoxy-essigsäure aus Diphenoxy-acetamid¹⁰⁾ durch Erhitzen mit Phenol, sowie aus Diphenoxy-essigsäure-äthylester durch Erhitzen mit Phenyl-acetat darzustellen. Im ersten Falle trat weitgehende Zersetzung ein, während im zweiten die Ausgangsmaterialien wiedergewonnen wurden. Die Darstellung gelang dagegen auf folgende Weise: 2.44 g (0.01 Mol) Diphenoxy-essigsäure wurden in 20 ccm Äther gelöst und durch einen Rückfluß-Kühler mit 1.6 g (0.02 Mol) Pyridin, in wenig Äther gelöst, versetzt. Es bildete sich zunächst das Pyridinsalz der Säure, welches sich manchmal krystallinisch abschied. Hierauf wurde allmählich eine Lösung von 1.2 g (0.01 Mol) Thionylchlorid in 10 ccm Äther hinzugefügt. Die Reaktion ging augenblicklich unter Wärme-Entwicklung vor sich und war bald beendet. Dann wurden 1.04 g (0.011 Mol) Phenol, in wenig Äther gelöst, allmählich zugesetzt. Auch hierbei trat sofort Reaktion ein unter Abscheidung eines krystallinen Produktes. Nachdem noch 4 Stdn. auf 50° erwärmt und hierauf der Äther abdestilliert worden war, wurde mit wenig Wasser versetzt und die Krystalle abgesaugt. Zur vollständigen Entfernung von Pyridin wurde mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 2.56 g oder 80% d. Th. Der Körper ist löslich in warmem Benzol,

⁹⁾ H. Scheibler, W. Beiser, H. Cobler u. A. Schmidt, B. **67**, 1507 [1934].

¹⁰⁾ K. Auwers u. K. Haymann, B. **27**, 2796 [1894].

weniger leicht in Äther, Alkohol und Ligroin. Aus heißem Alkohol und Ligroin umkrystallisiert, schmilzt er bei 95°.

4.662 mg Subst.: 12.800 mg CO₂, 2.120 mg H₂O.
C₂₀H₁₆O₄ (320.13). Ber. C 74.97, H 5.03.
Gef. „ 74.88, „ 5.09.

Der Phenylester läßt sich auch aus der Säure mit Hilfe von Phenylschwefligsäure-chlorid in Gegenwart von Pyridin darstellen¹¹⁾, doch bietet die Methode in diesem Falle keinen Vorteil gegenüber der oben beschriebenen.

Einwirkung von Kalium-phenolat auf Diphenoxy-essigsäure-äthylester.

11.8 g (0.043 Mol) Diphenoxy-essigsäure-äthylester wurden in 200 ccm trockenem Benzol mit 6.73 g (0.06 Mol) gepulvertem Kaliumphenolat 30 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde das Benzol abdestilliert und die Hälfte der Menge mit konz. Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt und darin die Ameisensäure nach Franzen und Greve quantitativ bestimmt (I). Im anderen Teil der benzolischen Lösung wurde durch Jodoform-Probe und Benzoylierung Alkohol nachgewiesen. Ameisensaures Natrium und Alkohol waren aus Ameisensäure-äthylester durch Verseifung entstanden.

Der nach dem Abdampfen des Benzols verbliebene Rückstand wurde mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug ebenfalls mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt. In diesem wurde die Ameisensäure quantitativ bestimmt (II), nachdem das Phenol durch Wasserdampf-Destillation im Kohlendioxyd-Strom entfernt worden war.

Die ätherische Lösung wurde nach dem Ausschütteln mit Natronlauge eingedampft. Hierbei blieb ein neutrales Produkt zurück, das bei der alkalischen Verseifung Diphenoxy-essigsäure ergab. Es handelte sich demnach um unveränderten Diphenoxy-essigsäure-äthylester (8.85 g oder 75% des Ausgangsmaterials). Die alkalisch-wäßrige Lösung enthielt nach dem Ansäuern Phenol.

Der nach dem Ausäthern verbliebene Rückstand wurde mit Wasser zersetzt und dann mit Äther extrahiert. Wie oben wurde die Hälfte des ätherischen Auszuges mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt und nach Entfernung des Phenols die darin enthaltene Ameisensäure quantitativ bestimmt (III). Im anderen Teil des ätherischen Extraktes wurden Alkohol und Phenol nachgewiesen. Die wäßrige Lösung wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb Diphenoxy-essigsäure (0.82 g, entspr. 0.916 g Ester oder 7.76% des Ausgangsmaterials).

Ameisensäure-Bestimmungen nach Franzen und Greve (angewandt jedesmal die Hälfte der erhaltenen Mengen): I) 0.1902 g Hg₂Cl₂: 0.0185 g H.COOH. — II) 0.4470 g Hg₂Cl₂: 0.0436 g H.COOH. — III) 0.3383 g Hg₂Cl₂: 0.0330 g H.COOH. — Zusammen also 2 × 0.0951 g = 0.1902 g H.COOH, entspr. 0.56 g oder 4.77% Diphenoxy-essigsäure-äthylester (da aus 1 Mol Ester 2 Mol Ameisensäure gebildet werden).

Bei Wiederholung dieses Versuches in alkoholischer Lösung mit gleichem Ansatz wurden nach 30 Stdn. die folgenden Ergebnisse erhalten. — In diesem

¹¹⁾ H. Scheibler, W. Beiser, H. Cobler u. A. Schmidt, B. 67, 1512 [1934] (Darstellung von Diäthoxy-essigsäure-phenylester).

Fall wurde das alkohol. Destillat mit Bicarbonat-Lösung versetzt, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und in einem bestimmten Teil die Ameisensäure-Menge ermittelt. Im übrigen wurde der Versuch wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Ameisensäure-Bestimmungen (angewandt jedesmal $\frac{1}{6}$ der erhaltenen Mengen): I) 0.8639 g Hg_2Cl_2 : 0.0842 g H.COOH. — II) 1.5452 g Hg_2Cl_2 : 0.1506 g H.COOH. — III) 1.0502 g Hg_2Cl_2 : 0.1023 g H.COOH. — Zusammen also $5 \times 0.3371 \text{ g} = 1.6855 \text{ g}$ H.COOH, entspr. 5.0 g oder 42.3 % der angewandten Menge des Diphenoxy-essigesters.

Ferner wurden erhalten: 5.2 g Diphenoxy-essigsäure, entspr. 5.85 g oder 49.6% der angewandten Estermenge, dagegen kein unveränderter Diphenoxy-essigsäure-äthylester. Es wurden also 91.9% des Ausgangsmaterials teils in Form von Ameisensäure, teils als Diphenoxy-essigsäure wiedergefunden.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenoxy-essigsäure phenylester.

6.4 g (0.02 Mol) Diphenoxy-essigsäure-phenylester wurden in 50 ccm Benzol mit überschüssigem, gepulvertem Natrium-äthylat 30 Stdn. am Rückfluß-Kühler zum Sieden erhitzt, wobei kolloide Lösung eintrat. Wie oben wurde ein Teil des abdestillierten Benzols, das Ameisensäure-äthylester enthielt, auf Alkohol geprüft und dieser durch die Jodoform-Probe nachgewiesen. Der andere Anteil wurde zur Bestimmung der Ameisensäure verwandt (I).

Der Rückstand wurde ausgeäthert und der Extrakt mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Phenols aus der wäßrigen Lösung wurde die darin enthaltene Ameisensäure bestimmt (II). Der ätherische Extrakt wurde eingedampft. Der Rückstand erstarrte zu einem Krystallbrei, der durch Auswaschen mit einem gekühlten Gemisch von Äther und Petroläther in ein öliges und ein krystallines Produkt getrennt werden konnte. Die Krystalle erwiesen sich als unveränderter Diphenoxy-essigsäure-phenylester, der durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde (4.2 g). Vom öligen Produkt wurde eine Äthoxyl-Bestimmung nach Zeisel ausgeführt, die 18.2% ergab, (der Äthoxylgehalt für Diphenoxy-keten-diäthylacetal beträgt 30.01%, für Diphenoxy-essigsäure-äthylester 16.56%).

Nach alkalischer Verseifung wurden 0.32 g Diphenoxy-essigsäure neben einem unverseiften Anteil erhalten. Der neutrale Anteil wurde durch aufeinanderfolgende saure und alkalische Verseifung ebenfalls in Diphenoxy-essigsäure übergeführt (0.15 g). Es handelte sich demnach bei dem äthoxylhaltigen Produkt wahrscheinlich um ein Gemisch von Diphenoxy-essigsäure-äthylester und Diphenoxy-keten-diäthylacetal.

Der ausgeätherte Rückstand wurde mit Wasser versetzt und abermals ausgeäthert und darauf wie im vorhergehenden Versuch die darin enthaltene Ameisensäure bestimmt (III). Nach Abdampfen des Äthers verblieb ein neutrales Öl. Die Äthoxyl-Bestimmung ergab 19.1%. Das Produkt war gegenüber Alkali beständig, wurde aber durch saure und darauffolgende alkalische Verseifung in Diphenoxy-essigsäure übergeführt (0.29 g). Die alkalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der ätherische Auszug enthielt Diphenoxy-essigsäure (0.92 g).

Ameisensäure-Bestimmungen (angewandt wurde jedesmal die Hälfte der erhaltenen Menge): I) 0.0780 g Hg_2Cl_2 : 0.0076 g H.COOH. — II) 0.1030 g Hg_2Cl_2 : 0.0100 g

H. COOH. — III) 0.1355 g Hg_2Cl_2 : 0.0132 g H. COOH. — Zusammen also 2×0.0308 g = 0.0618 g H. COOH, entspr. 0.2150 g oder 3.36 % der angewandten Menge des Diphenoxy-essigsäure-phenylesters.

Einwirkung von Diäthylamino-magnesiumbromid auf Diphenoxy-essigsäure-äthylester.

Aus 2.4 g (0.1 At) Magnesium und 10.9 g Äthylbromid wurde eine Lösung von Äthyl-magnesiumbromid in 50 ccm Äther dargestellt. Unter Eis-Kühlung und gelegentlichem Schütteln wurden 8.0 g (0.11 Mol) Diäthylamin, in 20 ccm Äther gelöst, allmählich durch den Rückfluß-Kühler hinzugefügt. Es trat zunächst keine sichtbare Reaktion ein. Bei vorsichtigem Erwärmen im Wasserbade erfolgte bald Äthan-Abspaltung, die in 1 Stde. beendet war. Das entstandene Diäthylamino-magnesiumbromid schied sich pulvrig ab. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden 27.2 g (0.1) Mol Diphenoxy-essigsäure-äthylester, in wenig Äther gelöst, unter Eis-Kühlung allmählich zugesetzt. Dann wurde zum Sieden des Äthers erhitzt, wobei Diäthylamin entwich. Zur vollständigen Entfernung des Amins wurde mehrfach unter erneutem Zusatz von Benzol unter vermindertem Druck eingedampft. Nach 2 Stdn. wurde das Lösungsmittel vollständig abgedampft, wobei der Rückstand braun und fest wurde. Dieser wurde mit 10 ccm Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und aus der ätherischen Lösung harzige Anteile mit Petroläther ausgefüllt. Die klare Lösung wurde eingedampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Bei 85°/15 mm ging eine gelbliche, ölige Fraktion (87.81% C, 7.76% H) über. Um noch anhaftendes Phenol zu entfernen, wurde diese Fraktion in ätherischer Lösung mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde dem Produkt durch Kochen mit alkoholisch-wässriger Kalilauge nur eine geringe Menge einer stickstoff-haltigen Beimengung entzogen.

Der Rückstand im Kolben wurde im Hochvakuum destilliert. Bei 200°/0.5 mm ging ein viscoses, gelbes Öl über, das pasten-artig erstarrte. Bei Einwirkung von alkoholisch-wässriger Kalilauge wurde Diäthylamin abgespalten, und nach dem Ansäuern verblieb Diphenoxy-essigsäure. Diese Fraktion enthielt wahrscheinlich erhebliche Mengen von Diphenoxy-essigsäure-diäthylamid.

Bei Wiederholung des Versuches mit gleichem Ansatz wurden 1.5 g einer Fraktion vom Sdp._{0.8} 125° erhalten (72.51% C, 7.63% H). Wie qualitativ durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure festgestellt wurde, enthielt das Produkt Äthoxygruppen.

Um die Spaltung des Anlagerungsproduktes von Diäthylamino-magnesiumbromid an den Ester in Gegenwart von überschüssigem Alkohol durchzuführen, wurde bei einem weiteren Versuch das Anlagerungsprodukt mit Alkohol unter Druck erhitzt.

Das Reaktionsprodukt aus 2.4 g (0.1 At.) Magnesium, 10.9 g Äthylbromid und 8.0 g (0.11 Mol) Diäthylamin mit 27.2 g (0.1 Mol) Diphenoxy-essigsäure-äthylester wurde 6 Stdn. mit 20 ccm Alkohol im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand destilliert. Nach einem Vorlauf von Phenetol bei 60°/15 mm und Phenol bei 90°/15 mm ging die Hauptfraktion bei 120—130°/15 mm über (4.0 g). Beim Rektifizieren siedete diese Fraktion bei 124—128°/15 mm. Das Produkt enthielt Beimengungen einer stickstoff-haltigen Verbindung. (62.2 C, 9.5 H, 5.75 N, 38.2 OC_2O_3).

Einwirkung von Diäthylamino-magnesiumbromid auf
Diphenoxy-essigsäure-phenylester.

Aus 1.2 g (0.05 At.) Magnesium wurde mit überschüssigem Äthylbromid und 3.6 g Diäthylamin in ätherischer Lösung Diäthylamino-magnesiumbromid dargestellt. Hierzu wurde eine Lösung von 16.0 g (0.05 Mol) Diphenoxy-essigsäure-phenylester in 30 ccm Benzol allmählich zugesetzt. Nach mehrfachem Abdampfen mit Benzol, bis das Destillat frei von Äther und Diäthylamin war, wurde zur Trockne gebracht, und der Rückstand mit Äther extrahiert. Beim Destillieren des Auszugs ging bei 50—60°/0.8 mm Phenol über (3.0 g), bei 163—170°/0.8 mm destillierte ein gelbbraunes, dickes Öl (3.5 g). Beim Rektifizieren siedete diese Fraktion bei 167—169°/0.8 mm. Sie enthielt Stickstoff und spaltete mit Alkali Diäthylamin ab. Zur Abtrennung von Phenol und einer stickstoffhaltigen Beimengung (Diphenoxy-essigsäure-diäthylamid?) wurde wiederholt mit Petroläther ausgewaschen; danach krystallisierte das Produkt. Aus Ligroin umgelöst, schmolz der Körper bei 94°; er wurde durch Misch-Schmelzpunkt mit Diphenoxy-essigsäure-phenylester identifiziert.

Bei der Wiederholung des Versuches im Bombenrohr und Erhitzen auf 150° in benzolischer Lösung wurde bei der Destillation in der Phenol enthaltenden Fraktion Ameisensäure nachgewiesen, die aus Ameisensäure-phenylester hervorgegangen sein dürfte.

Diphenoxy-essigsäure-diäthylamid.

5.44 g (0.02 Mol) Diphenoxy-essigsäure-äthylester wurden mit 2 g Diäthylamin und 20 ccm Alkohol 5 Stdn. im Bombenrohr auf 100° in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols und des überschüssigen Amins krystallisierte das Reaktionsprodukt auf Zusatz von Äther aus; Ausbeute: 10% d. Th. Bei einem weiteren Versuch mit gleichem Ansatz, jedoch ohne Alkohol, wurde nach 7-stdg. Erhitzen auf 150° eine Ausbeute von 3.2 g oder 50.6% d. Th. erzielt. Diese Ausbeute ließ sich durch längere Reaktionsdauer nicht verbessern.

Das Diphenoxy-essigsäure-diäthylamid ist leicht löslich in Chloroform, löslich in Wasser und warmem Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. In wenig Chloroform gelöst, krystallisierte es auf Zusatz von Äther aus. Zur Analyse wurde es nochmals aus heißem Alkohol umgelöst und schmolz dann bei 137°.

3.367 mg Sbst.: 0.137 ccm N (24°, 762 mm).

$C_{18}H_{21}O_3N$ (299.18). Ber. N 4.68. Gef. N 4.69.

Einwirkung von Diäthylamino-magnesiumbromid auf
Diphenoxy-essigsäure-diäthylamid.

Aus 0.24 g (0.01 At.) Magnesium und 2.2 g Äthylbromid wurde eine Lösung von Äthyl-magnesiumbromid hergestellt und diese mit 1.5 g Diäthylamin in 10 ccm Äther umgesetzt. Hierauf wurden 3 g Diphenoxy-essigsäure-diäthylamid, in wenig Benzol gelöst, zugesetzt und zur Verdrängung des Amins in benzolischer Lösung gekocht. Das Benzol wurde mehrfach abdestilliert und durch neues ersetzt, bis das Destillat amin-frei war. Nach vollständigem Eindampfen wurde das Reaktionsprodukt trocken destilliert. Bei einem anderen Versuch mit gleichem Ansatz wurde das Reaktionsprodukt nach 6-stdg. Sieden in benzolischer Lösung eingedampft, mit Äther extrahiert und nach dem Abdampfen des Äthers der Rückstand im Hochvakuum destilliert. In beiden Fällen wurden jedoch nur Phenol und unverändertes Ausgangsmaterial erhalten.